

DM

## Process for producing an H<sub>2</sub>-CO gas mixture

Patent Number:  US6284157  
Publication date: 2001-09-04  
Inventor(s): ZHOU LI-MING (CA); ELIASSON BALDUR (CH); KOGELSCHATZ ULRICH (CH)  
Applicant(s): ABB RESEARCH LTD (US)  
Requested Patent:  DE19757936  
Application Number: US19980220604 19981228  
Priority Number(s): DE19971057936 19971227  
IPC Classification: C07C1/02; C01B3/24; C01B3/26; B01J19/08; B01J19/12  
EC Classification: C01B3/34G  
Equivalents: AU9701598,  JP11240701

### Abstract

In a discharge reactor with a low-current gas discharge, an inlet gas made of a CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> gas mixture is converted into a synthesis gas having an H<sub>2</sub>-CO gas mixture which has a higher energy content than the inlet gas. For a predetermined synthesis gas volume ratio R=H<sub>2</sub>/CO, the requisite CO<sub>2</sub> proportion in the inlet gas can be derived from a function curve (f) or calculated according to

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - I2

T 6/19/1

6/19/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012580506 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1999-386613/199933

XRAM Acc No: C99-113979

Production of synthesis gas with given hydrogen to carbon monoxide ratio  
in silent discharge

Patent Assignee: ABB RES LTD (ALLM )

Inventor: ELIASSON B; KOGELSCHAFT U; ZHOU L; KOGELSCHATZ U

Number of Countries: 005 Number of Patents: 005

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
DE 19757936	A1	19990708	DE 1057936	A	19971227	199933	B
AU 9897015	A	19990715	AU 9897015	A	19981209	199939	
JP 11240701	A	19990907	JP 98370231	A	19981225	199947	
CA 2256957	A1	19990627	CA 2256957	A	19981223	199952	
US 6284157	B1	20010904	US 98220604	A	19981228	200154	

Priority Applications (No Type Date): DE 1057936 A 19971227,

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 19757936	A1	5		C01B-003/32	
AU 9897015	A			C01B-003/32	
JP 11240701	A	4		C01B-003/38	
CA 2256957	A1	E		C01B-003/34	
US 6284157	B1			C07C-001/02	

Abstract (Basic): DE 19757936 A1

NOVELTY - In the production of synthesis gas containing a hydrogen-carbon monoxide gas mixture by passing a methane-carbon dioxide gas mixture through a low-current discharge reactor, the percentage of in the feed gas is adjusted according to a predetermined function (f) for a predetermined volume ratio in the synthesis gas and does not vary by more than +/- 20%.

DETAILED DESCRIPTION - In the production of synthesis gas containing a hydrogen-carbon monoxide gas mixture by passing a methane-carbon dioxide gas mixture through a discharge reactor with a low-current gas discharge operated by an alternating voltage source through a dielectric, the percentage fraction V of CO<sub>2</sub> in the feed gas is adjusted according to a predetermined function (f) for a predetermined volume ratio R=H<sub>2</sub>/CO in the synthesis gas and does not vary by more than +/- 20%. The percentage fraction is given by

$$V = (CO_2 / (CO_2 + CH_4)) \times 100.$$

USE - The process is useful for converting electrical energy into chemical, storable and easily transported form.

ADVANTAGE - The process is a development of a process, described in WO 97/29833, which uses a silent discharge for efficient recovery of fuel and/or propellant from an undesirable greenhouse gas, preferably nitrogen or nitrous oxide, and gas containing H<sub>2</sub> or water vapor. It is simple, gives synthesis gas of the required composition from cheap feed gas and can reduce the undesirable CO<sub>2</sub> content of air. The amount of carbon deposited in the apparatus or on the catalyst can be reduced, with further reductions if water vapor is added to the feed. The process can operate at at most 100degreesC and without catalyst. Synthesis is largely independent of the pressure of the feed gas, temperature and throughput.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - Drawing 1 shows the reactor and figure 2 shows a function curve.

Reactor, catalyst reactor, discharge reactor (1)

Dielectric dielectric tube, quartz tube, tube (2)

Internal electrodes (3)

External electrodes, metal tube, steel tube (4)

Catalyst (5)

Reaction chamber, discharge gap, reaction gap (6)

Feed gases, greenhouse gases (7)

Discharged gas, reaction gases, reaction products, synthesis gases

(8)

Alternating voltage source (9)

Heater, heating equipment, thermostat (10)

Gas quantity controller for CH<sub>4</sub> (11)

Valves (12, 14)

Gas quantity controller for CO<sub>2</sub> (13)

Relief valve (15)

Liquid container, condensate separator, receiver (16)

Reaction products, reaction liquid (17)

Gas throughput meter (18)

Function curve, function (f)

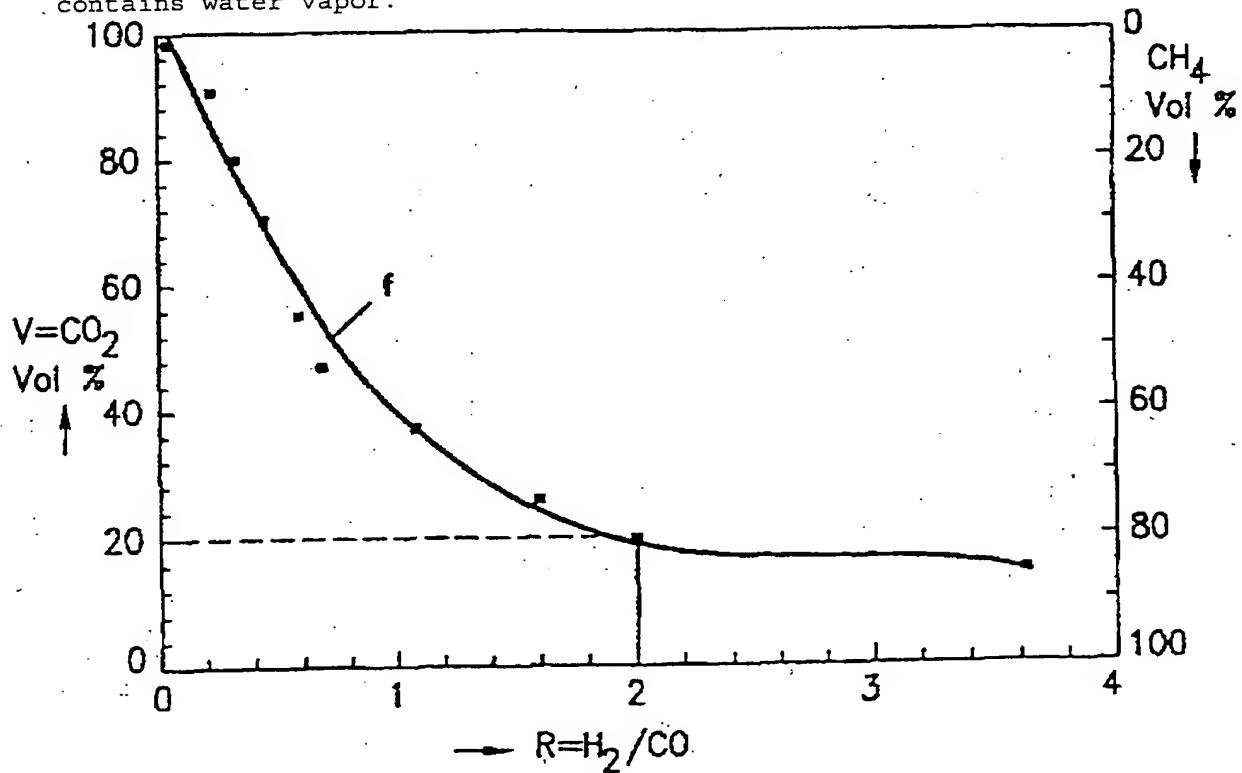
Synthesis gas volume ratio H<sub>2</sub>/CO (R)

Fraction of CO<sub>2</sub> in feed gas in % (V)

pp; 5 DwgNo 1,2/2

#### Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - CHEMICAL ENGINEERING - Preferred Conditions: The value of f, taken from the function curve, varies by no more than 5%. The function is defined by  $V = -4.76R^3 + 37.57R^2 - 99.13R + 105.39$ . The temperature in the discharge reactor is at most 100 degrees C. The feed gas contains not less than 90% CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> gas mixture and preferably also contains water vapor.



Title Terms: PRODUCE; SYNTHESIS; GAS; HYDROGEN; CARBON; RATIO; SILENT;

DISCHARGE

Derwent Class: E36; H04

International Patent Class (Main): C01B-003/32; C01B-003/34; C01B-003/38;

C07C-001/02

International Patent Class (Additional): B01J-019/08; B01J-019/12;  
C01B-003/24; C01B-003/26; C10J-001/20

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): E31-A01; H04-E04

Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* C101 C550 C810 M411 M424 M720 M904 M905 N209 N224 N513 Q413 R01532-K  
R01532-P

\*02\* C106 C108 C550 C730 C800 C801 C802 C803 C805 C807 M411 M424 M720  
M904 M905 M910 N209 N224 N243 N513 Q413 R01423-K R01423-P

\*03\* C106 C108 C530 C730 C800 C801 C802 C803 C805 C807 M411 M730 M904  
M905 M910 R01066-K R01066-S

\*04\* M210 M211 M320 M416 M610 M620 M730 M904 M905 M910 R00323-K R00323-S

Derwent Registry Numbers: 0323-S; 0323-U; 1066-S; 1066-U; 1423-P; 1423-U;  
1532-P; 1532-U

Specific Compound Numbers: R01532-K; R01532-P; R01423-K; R01423-P; R01066-K  
; R01066-S; R00323-K; R00323-S

Key Word Indexing Terms:

\*01\* .783-0-0-0-CL, PRD 255-0-0-0-CL 7382-0-0-0-CL 97153-0-0-0-CL, PRD

?

(12) **Offenlegungsschrift**  
 (10) **DE 197 57 936 A 1**

(51) Int. Cl. 6:  
**C 01 B 3/32**  
 C 10 J 1/20

**DE 197 57 936 A 1**

(21) Aktenzeichen: 197 57 936.1  
 (22) Anmeldetag: 27. 12. 97  
 (43) Offenlegungstag: 8. 7. 99

(71) Anmelder:  
 ABB Research Ltd., Zürich, CH

(74) Vertreter:  
 Lück, G., Dipl.-Ing. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 79761  
 Waldshut-Tiengen

(72) Erfinder:  
 Eliasson, Baldur, Dr., Birmenstorf, CH; Kogelschatz,  
 Ulrich, Dr., Hausen, CH; Zhou, Li-Ming, Dr., Toronto,  
 CA

(56) Entgegenhaltungen:

DE-PS 12 48 624  
 EP 02 15 930 B1  
 WO 97 29 833 A1  
 WO 92 02 448 A1

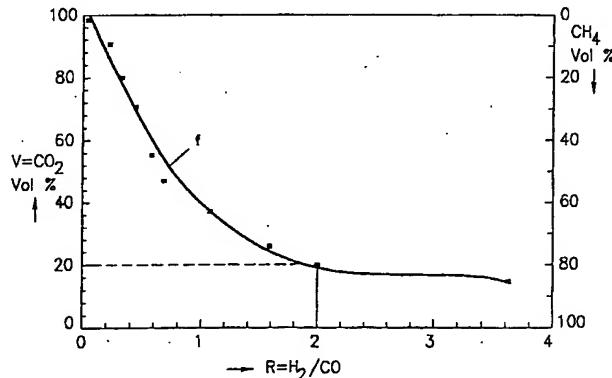
Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie,  
 Verlag Chemie Weinheim 1977, S.398-399;

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Verfahren zur Herstellung eines H<sub>2</sub>-CO-Gasmisches

(57) In einem Entladungsreaktor mit einer stromschwachen Gasentladung wird ein Einlaßgas aus einem CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-Gasgemisch in ein Synthesegas mit einem H<sub>2</sub>-CO-Gasmisch überführt, das gegenüber dem Einlaßgas einen höheren Energieinhalt aufweist. Für ein vorliegendes Synthesegas-Volumenverhältnis R = H<sub>2</sub>/CO kann man den erforderlichen CO<sub>2</sub>-Anteil am Einlaßgas aus einer Funktionskurve (f) entnehmen oder gemäß V = -4,76 · R<sup>3</sup> + 37,57 · R<sup>2</sup> - 99,13 · R + 105,39 berechnen.



## Beschreibung

## TECHNISCHES GEBIET

Bei der Erfindung wird ausgegangen von einem Verfahren zur Herstellung eines H<sub>2</sub>-CO-Gasmisches nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

## STAND DER TECHNIK

Mit dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1 nimmt die Erfindung auf einen Stand der Technik Bezug, wie er aus der WO 97/29833 bekannt ist. Dort werden zur effizienten Gewinnung von Brenn- und/oder Treibstoffen aus einem unerwünschten Treibhausgas, vorzugsweise aus Stickstoff oder Lachgas, und einem wasserstoffhaltigen Gas oder Dampf diese Gase in einem 1. Reaktor einer stillen elektrischen Entladung unterworfen. Dabei entstehen angeregte oder ionisierte Atome und/oder Moleküle, welche in einem Katalysatorreaktor mit einem kupferhaltigen 1. Katalysator zu H<sub>2</sub> und ggf. CO umgewandelt werden. Über ein Entspannungsventil scheidet sich in einem Flüssigkeitsbehälter eine Flüssigkeit aus einem Brenn- und/oder Treibstoff ab. Aus dem Flüssigkeitsbehälter entweichende Gase werden über einen thermischen Reaktor mit einem 2. Katalysator geleitet und über ein Entspannungsventil entspannt. In einem nachgeschalteten Flüssigkeitsbehälter scheidet sich z. B. CH<sub>3</sub>OH als gewünschte Treibstoff-Flüssigkeit ab. Eine Lehre, welcher Anteil von CO<sub>2</sub> am Einlaßgas zum Reaktor erforderlich ist, um ausgangsseitig ein vorgebares Synthesegas-Volumenverhältnis R = H<sub>2</sub>/CO zu erhalten, ist dieser Veröffentlichung nicht zu entnehmen.

## DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

Die Erfindung, wie sie im Patentanspruch 1 definiert ist, löst die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung eines H<sub>2</sub>-CO-Gasmisches der eingangs genannten Art derart weiterzuentwickeln, daß für vorgebbare Werte eines Synthesegas-Volumenverhältnisses R = H<sub>2</sub>/CO der dafür erforderliche Anteil von CO<sub>2</sub> am Einlaßgas angegeben werden kann.

Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den abhängigen Patentansprüchen definiert.

Ein Vorteil der Erfindung besteht darin, daß Synthesegas in gewünschten Zusammensetzungen effektiver gewonnen werden kann. Es wird bei der definierten Zusammensetzung der Einlaßgase weniger Kohlenstoff gebildet, der sich als unerwünschter leitfähiger Belag im Reaktionsraum des Entladungsreaktors niederschlagen oder einen etwa darin untergebrachten Katalysator verderben kann. Dieser Vorteil ist besonders stark bei einem CO<sub>2</sub>-Anteil am Gasgemisch von > 50%. Zusätzlich hat es sich als vorteilhaft erwiesen, dem Einlaßgas Wasserdampf beizumischen, der auch zur Reduzierung der Kohlenstoffbildung beiträgt.

Ein weiterer Vorteil liegt darin, daß die Reaktionstemperatur ≤ 100°C betragen kann. Die Synthese ist weitgehend unabhängig vom Druck der Einlaßgase, von deren Temperatur und Durchsatz.

Durch das Herstellungsverfahren, das auch ohne einen Katalysator betrieben werden kann, läßt sich elektrische Energie in chemische umwandeln, speichern und leicht transportieren. Die eingangsseitigen Treibhausgase stehen billig zur Verfügung. Der unerwünschte CO<sub>2</sub>-Gehalt in der Luft läßt sich reduzieren.

## KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Ausführ-

rungsbeispielen erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 einen Entladungsreaktor mit Gasein- und -auslässen und

Fig. 2 eine Funktionskurve, welche das Synthesegas-Volumenverhältnis R = H<sub>2</sub>/CO in Abhängigkeit vom Anteil von CO<sub>2</sub> am Einlaßgas darstellt.

## WEGE ZUR AUSFÜHRUNG DER ERFINDUNG

10 In den Figuren sind gleiche Teile mit gleichen Bezugszeichen gekennzeichnet.  
 In einem Reaktionsraum (6) eines Katalysatorreaktors bzw. Entladungsreaktors bzw. Reaktors (1) mit einem Dielektrikumsrohr (2) aus Quarz, einer darin angeordneten Innenelektrode (3) aus korrosionsbeständigem Metall oder aus einer Metallegierung oder aus einer elektrisch leitenden Schicht, einem geerdeten Metallbehälter bzw. Stahlrohr (4), das gleichzeitig als Außenelektrode dient, und einem in dem Reaktionsraum (6) zwischen Dielektrikumsrohr (2) und dem Stahlrohr (4) angeordneten Katalysator (5) werden von links Einlaßgase (7) zugeführt. Als Einlaßgase (7) werden die Treibhausgase Methan, CH<sub>4</sub>, und Kohlendioxid, CO<sub>2</sub>, verwendet, die im Rektor (1) zu Reaktionsgasen bzw. Auslaßgasen bzw. Synthesegasen (8) aus einem H<sub>2</sub>-CO-Gasmisch umgesetzt und in Pfeilrichtung nach rechts abgegeben werden. Die Einlaßgase (7) können zusätzlich Wasserdampf enthalten. Das Stahlrohr (4) hat einen Innendurchmesser von 54 mm und das Quarzrohr (2) einen Außendurchmesser von 52 mm, bei einer Wandstärke von 2,5 mm. Der Abstand zwischen der äußeren Zylinderoberfläche des Quarzrohrs (2) und der inneren Zylinderoberfläche des Stahlrohrs des Reaktors (1) soll im Bereich von 0,5 mm und 3 mm, vorzugsweise bei 1 mm liegen. Die Länge des Reaktionsraumes (6) beträgt 310 mm, sein Volumen etwa 50 ml.

15 35 Die Innenelektrode (3) steht endseitig mit einer Wechselspannungsquelle (9) mit einer Wechselspannung im Bereich von 5 kV – 50 kV, vorzugsweise von 20 kV, und einer Frequenz im Bereich von 50 Hz – 1 MHz, vorzugsweise von 30 kHz, in elektrischer Verbindung. Die Leistung der Wechselspannungsquelle (9) liegt im Bereich von 100 W – 1 kW.

Der Katalysator (5) weist ein chemisch inertes, gas- und dampfdurchlässiges Trägermaterial bzw. einen Katalysatorträger aus Glasvlies bzw. Glasfaservlies auf, auf dem Katalysatormaterial bzw. Katalysatorpulver bzw. Katalysatorkörper mit einem Durchmesser von kleiner als 1 mm gleichmäßig aufgestreut sind (nicht dargestellt). Der Entladungsreaktor (1) kann auch ohne Katalysator (5) betrieben werden.

Außen seitig ist zumindest um einen Bereich des Stahlrohrs (4) ein Thermostat bzw. ein Heizkörper oder eine Heizeinrichtung (10) vorgesehen, mit welcher der Reaktionsraum (6) auf einer vorgebbaren Reaktionstemperatur von vorzugsweise ≤ 100°C gehalten werden kann.

20 45 Die Treibhausgase CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub>, welche über den unerwünschten Treibhauseffekt zur Erwärmung der Erdatmosphäre beitragen können, werden aus nicht dargestellten Hochdruckflaschen über Gasmengenregler (11) bzw. (13) und Ventile (12) bzw. (14) dem Entladungsreaktor (1) als Einlaßgase (7) zugeführt. CO<sub>2</sub> wird hauptsächlich aus dem Rauchgas von Kraftwerken und CH<sub>4</sub> aus Ergasfeldern gewonnen. Der Gasdurchsatz durch die Gasmengenregler (11) und (13) liegt im Bereich von 0,1 l/min – 4 l/min, bezogen auf Normalbedingungen von Druck und Temperatur.

Ausgangsseitig ist der Reaktor (1) über ein Entspannungsventil (15) für einen Druck von 10<sup>6</sup> Pa im Reaktionsraum (6) mit einem Kondensatabscheider oder Flüssigkeitsbehälter (16) verbunden, welcher mit flüssigem Stickstoff gekühlt sein kann. Die Reaktionstemperatur im Reaktions-

25 30 35 40 45 50 55 60

raum (6) kann mittels der Heizeinrichtung (10) auf einer vorgebbaren Temperatur von z. B. bis zu 350°C konstant gehalten werden.

Durch das Entspannen der Gase hinter dem Entspannungsventil (15) scheidet sich in dem Flüssigkeitsbehälter (16) eine Reaktionsflüssigkeit (17) aus Reaktionsprodukten, wie z. B. Methanol u. a. Kohlenwasserstoffverbindungen, ab, die als Brennstoffe genutzt werden können. Das aus dem Flüssigkeitsbehälter (16) austretende H<sub>2</sub>-CO-Gasmisch wird einem Gasdurchsatz-Meßgerät (18) zugeleitet, mit dem die erzeugte Menge an Synthesegas (8) erfaßt werden kann.

Dem Einlaßgas (7) können als Verunreinigung andere Gase und/oder Dämpfe, wie z. B. H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>S und O<sub>2</sub>, in einem Volumenanteil bis zu 10% beigemischt sein. Mit dem angegebenen Entladungsreaktor (1) lassen sich Konzentrationen von H<sub>2</sub> bis zu 46% und CO-Konzentrationen bis zu 14% erreichen mit einem Verhältnis CH<sub>4</sub> : CO<sub>2</sub> = 8 : 2, wobei 64% des CH<sub>4</sub> und 54% des CO<sub>2</sub> umgewandelt wurden. Die C-Selektivität für CO liegt bei 30%, d. h., es gehen 30% Kohlenstoff C aus dem Einlaßgas (7) in das Reaktionsprodukt im Synthesegas (8) ein. Die H-Selektivität von H<sub>2</sub> liegt bei 50%. Für Synthesegas-Volumenverhältnisse R = H<sub>2</sub>/CO bis zu 4 : 1 lassen sich die dazugehörigen CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>-Mengenverhältnisse angeben. Von besonderer wirtschaftlicher Bedeutung für katalytische Verfahren und z. B. die Essigsäureherstellung sind Synthesegas-Volumenverhältnisse R ≤ 1.

Die chemische Umwandlung der Einlaßgase (7) im Entladungsreaktor (1) verläuft unter Energiezufuhr nach folgender Gleichung: CO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> → 2 CO + 2 H<sub>2</sub>.

Die Enthalpiedifferenz ΔH je Mol beträgt dabei 223,5 kJ. Dieses Verfahren kann somit zur Energiespeicherung und Energieübertragung verwendet werden, wobei elektrische Energie in chemische umgewandelt wird.

Fig. 2 zeigt in einer Funktionskurve (f) den Zusammenhang von dem CO<sub>2</sub>-Anteil am Einlaßgas (7) in Vol.-% gemäß:  $V = (\text{CO}_2 / (\text{CO}_2 + \text{CH}_4)) \cdot 100$ , der auf der Ordinate aufgetragen ist, und dem Synthesegas-Volumenverhältnis R = H<sub>2</sub>/CO, das auf der Abszisse aufgetragen ist. Auf der rechten Seite ist der Anteil von CH<sub>4</sub> am Einlaßgas (7) in Vol.-% aufgetragen. Der Anteil von CH<sub>4</sub> am Einlaßgas (7) ergibt sich aus dem CO<sub>2</sub>-Anteil durch eine Ergänzung zu 100. Wünscht man z. B. für das Synthesegas-Volumenverhältnis R einen Wert von 2, wie er für die Methanolherstellung benötigt wird, so entnimmt man der Funktionskurve (f) einen CO<sub>2</sub>-Anteil am Einlaßgas (7) von etwa 20 Vol.-%. Für die Methanolherstellung benötigt man R = 3 usw. Je nach dem gewünschten R-Wert läßt sich aus der Funktionskurve (f) der benötigte CO<sub>2</sub>-Anteil am Einlaßgas (7) ablesen. Wichtig ist, daß das CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-Gasgemisch des Einlaßgases (7) für ein vorgegebenes Synthesegas-Volumenverhältnis R um nicht mehr als ± 20%, vorzugsweise um nicht mehr als 15% von dem dazugehörigen Wert bzw. CO<sub>2</sub>-Anteil aus der Funktionskurve (f) abweicht.

Aus der Funktionskurve f(V, R) erhält man für einen vorgebbaren Wert von R den gesuchten Anteil V von CO<sub>2</sub> am Einlaßgas (7) auch analytisch gemäß folgender Gleichung:

$$V = -4,76 R^3 + 37,57 R^2 - 99,13 R + 105,39.$$

Die Reaktion im Entladungsreaktor (1) läßt sich bei Zimmertemperatur ausführen, was energiesparend ist.

Die Beifügung von Wasserdampf zum Einlaßgas (7) wirkt sich positiv auf den Umwandlungsprozeß aus.

## Bezugszeichenliste

- 1 Reaktor, Katalysatorreaktor, Entladungsreaktor
- 2 Dielektrikum, Dielektrikumsrohr, Quarzrohr, Rohr
- 3 Innenelektrode
- 4 Außenelektrode, Metallrohr, Stahlrohr
- 5 Katalysator
- 6 Reaktionsraum, Entladungsspalt, Reaktionsspalt
- 7 Einlaßgase, Treibhausgase
- 8 Auslaßgase, Reaktionsgase, Reaktionsprodukte, Synthesegas
- 9 Wechselspannungsquelle
- 10 Heizkörper, Heizeinrichtung, Thermostat
- 11 Gasmengenregler für CH<sub>4</sub>
- 12, 14 Ventile
- 13 Gasmengenregler für CO<sub>2</sub>
- 15 Entspannungsventil
- 16 Flüssigkeitsbehälter, Kondensatabscheider, Auffangbehälter
- 17 Reaktionsprodukte, Reaktionsflüssigkeit
- 18 Gasdurchsatz-Meßgerät
- f Funktionskurve, Funktion
- R Synthesegas-Volumenverhältnis H<sub>2</sub>/CO
- V Anteil von CO<sub>2</sub> am Einlaßgas (7) in %

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Synthesegases (8), das ein H<sub>2</sub>-CO-Gasmisch enthält, aus einem Einlaßgas (7), das ein CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-Gasgemisch durch einen Entladungsreaktor (1) geleitet wird, in welchem eine stromschwache Gasentladung aus einer elektrischen Wechselspannungsquelle (9) über ein Dielektrikum (2) betrieben wird, dadurch gekennzeichnet,
- a) wobei dieses CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-Gasgemisch durch einen Entladungsreaktor (1) geleitet wird, in welchem eine stromschwache Gasentladung aus einer elektrischen Wechselspannungsquelle (9) über ein Dielektrikum (2) betrieben wird, dadurch gekennzeichnet,
- b) daß für ein vorgebares Synthesegas-Volumenverhältnis R = H<sub>2</sub>/CO im Synthesegas (8) der Anteil

$$V = (\text{CO}_2 / (\text{CO}_2 + \text{CH}_4)) \cdot 100$$

von CO<sub>2</sub> am Einlaßgas (7) gemäß einer vorgegebenen Funktion (f) eingestellt wird und von einem daraus entnehmbaren, dazugehörigen Funktionswert um nicht mehr als ± 20% abweicht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil von CO<sub>2</sub> am Einlaßgas (7) von dem aus der Funktionskurve (19) entnehmbaren Funktionswert um nicht mehr als ± 5% abweicht.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die vorgegebene Funktion (f) durch folgende Gleichung definiert ist:

$$V = -4,76 R^3 + 37,57 R^2 - 99,13 R + 105,39.$$

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Reaktionstemperatur in dem Entladungsreaktor (1) ≤ 100°C gehalten wird.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-Gasgemisches im Einlaßgas (7) mindestens 90% beträgt.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Einlaßgas (7)

DE 197 57 936 A 1

5

6

Wasserdampf enthält.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

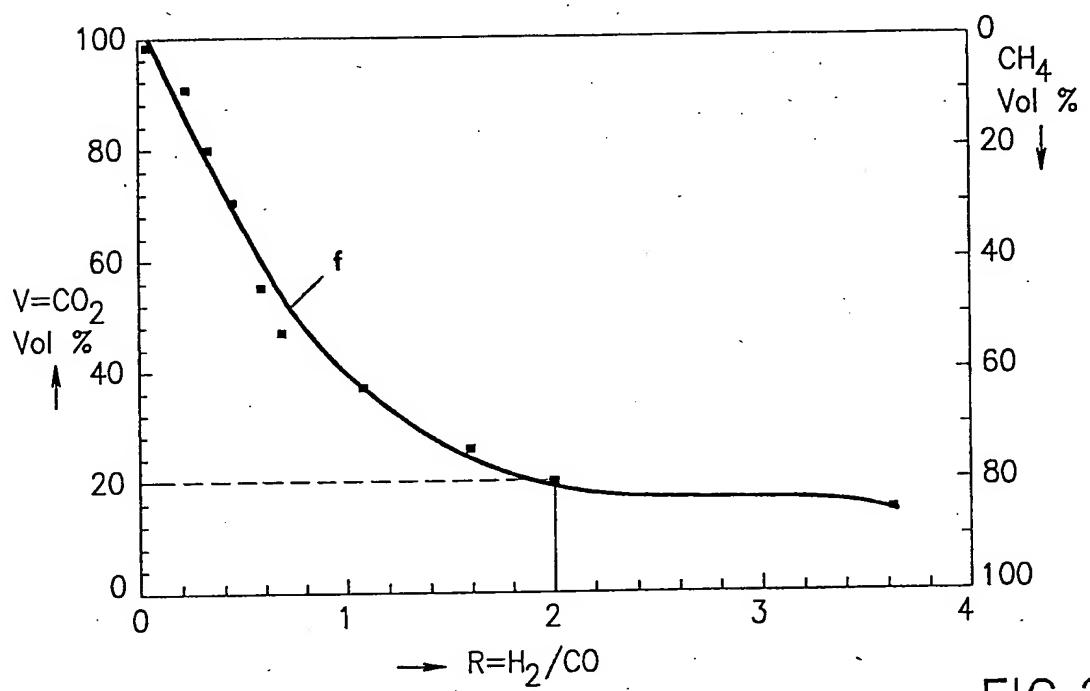
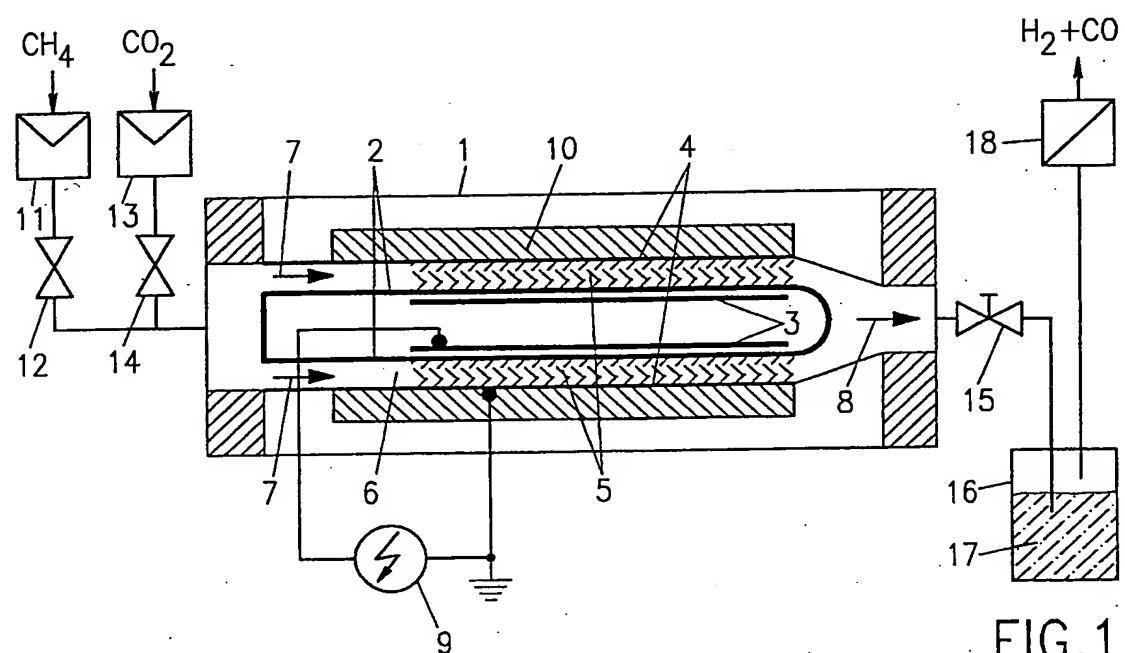
50

55

60

65

**- Leerseite -**



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 195 10 804 A 1

⑯ Int. Cl. 6:  
**B01D 53/94**  
F 01 N 3/08  
B 01 J 19/08  
H 05 H 1/24  
// B01D 131:10,  
141:00,135:00

⑯ Aktenzeichen: 195 10 804.3  
⑯ Anmeldetag: 24. 3. 95  
⑯ Offenlegungstag: 26. 9. 96

DE 195 10 804 A 1

⑯ Anmelder:  
Dornier GmbH, 88090 Immenstaad, DE

⑯ Vertreter:  
Meel, T., Dipl.-Phys., Pat.-Ass., 88709 Meersburg

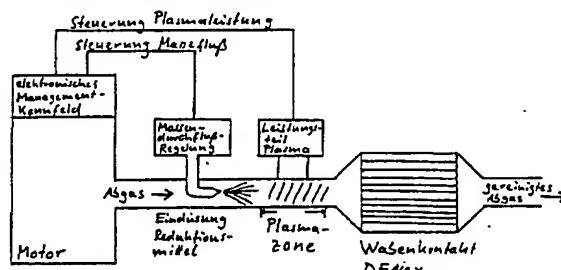
⑯ Erfinder:  
Steinwandel, Jürgen, Dr.rer.nat., 88690 Uhldingen-Mühlhofen, DE; Höschele, Jörg, Dr.rer.nat., 88048 Friedrichshafen, DE; Staneff, Theodor, Dipl.-Ing., 88697 Bermatingen, DE

⑯ Entgegenhaltungen:  
DE 44 23 397 A1  
DE 28 02 194 A1  
US 39 83 021  
EP 05 85 047 A2

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Verfahren und Vorrichtung zur Stickoxidminderung in Abgasen von Verbrennungsmaschinen

⑯ Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Stickoxidminderung in Abgasen von Verbrennungsmaschinen mit Sauerstoffüberschuss, wobei die Abgase unter Zuführung eines selektiv wirkenden gasförmigen Reduktionsmittels mit einem Katalysator in Kontakt gebracht werden. Dabei wird das Reduktionsmittel vor Eintritt in den Kontakt am Katalysator in den Hochdruckplasmazustand unter überwiegender Radikalsbildung übergeführt, so daß eine Beschleunigung der Kontaktreaktion erzielt wird.



DE 195 10 804 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 07. 96 602 039/374

11/27

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Stickoxidminderung in Abgasen von Verbrennungsmaschinen, insbesondere zur Anwendung in einem Kraftfahrzeug.

Bei der nachmotorischen Stickoxidminderung für Dieselmotoren tritt das Problem auf, daß der bei Otto-Motoren bekannte — geregelte oder ungeregelte — Dreiwegkatalysator infolge des hohen Luft-(Sauerstoff-)Überschusses nicht eingesetzt werden kann.

Aus der Kraftwerkserstickung (stationärer Anwendungsfall) ist die selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden mit Ammoniak an speziellen Kontakten ( $\text{NH}_3\text{-SCR}$ ) bekannt, die auf mobile Belange z. B. in einer Variante, bei der Ammoniak aus der Hydrolyse von Aminen (z. B. Harnstoff) erhalten wird, übertragbar ist. Diese Amine haben gegenüber Ammoniak auch hinsichtlich des geringeren Gefährdungspotentials Vorteile.

Darüberhinaus sind Verfahren bekannt, bei denen umweltverträgliche Reduktionsmittel, z. B. Kohlenwasserstoffe, mittels geeigneter Kontakte zur selektiven Stickoxidreduktion eingesetzt werden (KW-SCR).

Als Katalysatoren werden beispielsweise metalldotierte Zeolithe, insbesondere kupferhaltige Materialien untersucht sowie Mischoxide der Typen Perowskite, Spinnelle und Illmenite. Die Dotierung mit Kupfer scheint auch hier von gewisser Bedeutung zu sein.

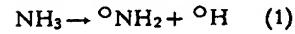
Die grundsätzliche Wirksamkeit der Verfahren konnte zwar in Laborversuchen demonstriert werden, wobei jedoch weder die in Dieselaabgasen typischerweise verfügbaren Abgastemperaturen für ausreichende Konversionen gegeben noch spezifische Lastwechselbedingungen damit abdeckbar sind. Nicht gelöst ist auch das Problem der Kontaktdeaktivierung.

In jüngerer Zeit wurde der Versuch unternommen, die nicht ausreichende Aktivität bei Verfahren der KW-SCR durch die Verwendung von Wasserstoff als selektivem Reduktionsmittel zu verbessern ( $\text{H}_2\text{-SCR}$ ). Allerdings spielt der Wasserstoff auch bei der  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  und der KW-SCR (in Form oberflächenadsorberter Radikale) eine bedeutende Rolle, was im folgenden noch näher dargelegt wird.

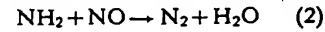
Bei keinem der oben angegebenen SCR-Verfahren sind die Reaktionsschritte im Detail bekannt. Es ist jedoch ziemlich wahrscheinlich, daß oberflächenadsorbierte Radikale eine wesentliche Rollen spielen.

a) Die  $\text{NH}_3\text{-SCR}$ -Reaktionen

Die Adsorption von Ammoniak erfolgt an einem geeigneten Kontakt dissoziativ in Aminradikale und Wasserstoffatome:



Aminradikale reagieren mit ebenfalls am Kontakt adsorbierten NO-Molekülen (nicht dissoziativ) nach:

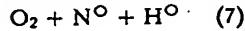
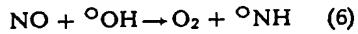
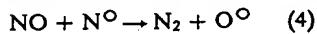


Die chemische Triebkraft für (2) ist die Bildung des stabilen  $\text{N}_2$ -Moleküls mit seiner Dreifachbindung.

Diese Reaktion ist selektiv. Sie ist thermodynamisch begünstigt und kinetisch in einem einfachen Elementarschritt führbar.

Aufgrund der thermodynamisch/kinetischen Randbe-

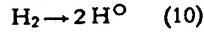
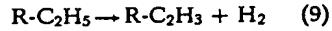
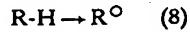
dingungen für diese Reaktion ist zu vermuten, daß Folgereaktionen mit H-Atomen hier nur eine untergeordnete Rolle spielen, da diese wesentlich komplexer formuliert werden müssen:



Im Gegensatz zur Reaktion (2) ist hier mindestens ein zusätzlicher Schritt (3) erforderlich, bevor wieder mittels Reaktion (4) die Möglichkeit zur Bildung des stabilen  $\text{N}_2$ -Moleküls führt. Die  $\text{NH}_3\text{-SCR}$ -Reaktion wird technisch bei der Kraftwerkserstickung geführt, wobei vor allem Mischoxidkatalysatoren ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) auf  $\text{TiO}_2$ -Träger eingesetzt werden. Es ist möglich, die Reaktion auch an metalldotierten Zeolithkatalysatoren zu führen.

## b) Die KW-SCR-Reaktionen

Kohlenwasserstoffe können an Kontaktoboberflächen entweder radikalisch-dissoziativ adsorbiert werden, oder es kann eine Dehydrierung unter Olefinbildung sowie oberflächenadsorbiertem Wasserstoff erfolgen:



Für Folgereaktionen mit NO und H-Atomen gelten die Reaktionen (3) bis (7).

Mögliche Folgereaktionen von NO mit Alkyradikalen ( $\text{R}^\bullet$ ) und Olefinen (aus der Alkandehydrierung (9)) sind komplex und nicht unbedingt NO-selektiv.

Neben dem erwünschten oxidativen Abbau der Kohlenwasserstoffe durch NO ( $\text{KW} + \text{NO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ ) ist, vor allem bei relativ niedrigen Reaktionstemperaturen, mit der Bildung organischer Stickstoffverbindungen (z. B. Nitro- und Nitrosoverbindungen) sowie Aldehyden, Ketonen und Carbonsäuren aufgrund thermodynamischer Stabilitätskriterien und reaktionsmechanistischer Gegebenheiten zu rechnen, was sich in der Praxis auch bestätigt.

Als Katalysatoren kommen beispielweise edelmetalldotierte Zeolithe zum Einsatz sowie konventionelle Trägerkatalysatoren auf Edelmetall/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Basis.

c) Die  $\text{H}_2\text{-SCR}$ -Reaktionen

Die dissoziative Adsorption von Wasserstoff erfolgt bevorzugt an edelmetallhaltigen Kontakt. Die möglichen radikalischen Folgereaktionen mit NO sind analog (3) bis (7) formulierbar.

Wie bereits bemerkt, stellt die  $\text{H}_2\text{-SCR}$ -Methode aus chemisch-physischer Sicht nichts grundsätzlich Neues dar, weil die relevanten H-atomgetragenen Reaktionen sowohl bei der  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  als auch bei der KW-SCR-Methode auftreten.

Da eine Versorgung mit Wasserstoff aus Druckgas-

behältern für den mobilen Einsatz kaum in Betracht gezogen werden kann, muß dieser vor Ort aus wasserstoffhaltigen Verbindungen erzeugt werden. Neben der Wasserelektrolyse kommen dazu noch Reformierungs- und Dehydrierungsreaktionen in Betracht (z. B. KW/H<sub>2</sub>O-Reformierung, Alkandehydrierung, Ammoniakzerfall).

### Aufgabe

Bei kontaktinduzierten Gasreaktionen, wie z. B. den obengenannten SCR-Reaktionen, erfolgt die Reaktionsaktivierung über die Festkörperphase. Üblicherweise sind die Prozesse zur Reaktionsaktivierung an Festkörperoberflächen thermischer Natur. Hinreichend schnelle Reaktionszeiten erfordern deshalb Temperaturen, wie sie normalerweise in Abgasen von Dieselmotoren nicht zur Verfügung stehen. Da insbesondere bei der mobilen Anwendung eine Reaktorverlängerung nur begrenzt möglich ist, bleiben auch die Konversionsraten gering.

Es ist deshalb Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Stickoxidminderung in Abgasen von Verbrennungsmaschinen, insbesondere in einem Kfz, zu schaffen, mit dem die Stickoxid-Reduktion an der Kontaktobерfläche beschleunigt werden kann, so daß selbst bei moderater Kontakttemperatur höhere Konversionsraten erreicht werden können.

Diese Aufgabe wird mit dem Verfahren nach Anspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens sind Gegenstände weiterer Ansprüche.

Nach dem erfundungsgemäßen Verfahren wird das Reduktionsmittel vor Eintritt in den Kontakt am Katalysator in den Hochdruckplasmazustand übergeführt. Durch den Plasmaprozess wird eine Aktivierung der Moleküle in der Gasphase erreicht. Von Bedeutung ist hier die plasmaduzierte Bildung von Radikalen, weniger von Ionen/Elektronen oder vibronisch/elektronisch angeregten Molekülen.

Radikale sind in der Gasphase länger existent als alle anderen Plasmaspezies, da ihre Rekombination in der Gasphase gehemmt ist, im Vergleich zur Ion/Elektron-Rekombination (Elementarprozeß unter Photonenemission) oder zur Deaktivierung vibronisch/elektronisch angeregter Moleküle (Elementarprozeß durch Photonenemission oder Stoßdesaktivierung).

Somit besteht die Möglichkeit, bei entsprechender Plasmaanregung Radikale des Typs zu erzeugen, wie diese ansonsten durch die oben angegebenen adsorptiv-dissoziativen Prozesse am Kontakt entstehen.

Das Resultat ist eine Beschleunigung der Stickoxid-Reduktion an der Kontaktobерfläche und somit höhere Konversionsraten selbst bei moderater Kontakttemperatur.

Das erfundungsgemäße Verfahren ist sowohl für KW-SCR-Reaktionen wie auch für NH<sub>3</sub>-SR-Reaktionen und KW-SCR-Reaktionen geeignet.

Das erfundungsgemäße Verfahren erfordert die Plasmaerzeugung bei mindestens Atmosphärendruck und nur unwe sentlicher Erwärmung des Prozeßgases (Nichtgleichgewichtsplasmen). Hierfür sind die Methoden der sogenannten stillen Entladungen (Corona Discharge, Dielectric Barrier Discharge) sowie spezielle mikrowellengekoppelte Plasmen (Schlitz/Lochkopplung) geeignet.

Dabei sind im Hinblick auf die Erreichung maximaler Radikalproduktion die mikrowellengekoppelten Plas-

men besonders vorteilhaft. Dieses stellt jedoch kein Ausschlußkriterium für die anderen Plasmaverfahren dar. Der Frequenzbereich der Mikrowellen liegt zwischen 0,95 GHz und 25 GHz, bevorzugt bei der Frequenz 2,45 GHz. Der besondere Vorteil bei der Plasmaerzeugung durch elektromagnetische Hochfrequenzstrahlung ist die Tatsache, daß hier eine Plasmaerzeugung ohne den Einsatz von Elektroden erreicht werden kann. Dadurch können charakteristische Nachteile beim Einsatz von Elektroden, insbesondere Elektrodenabbrand und kurze Standzeiten, vermieden werden.

Das erfundungsgemäße Verfahren als Kombination von Plasmaprozessen mit heterogenen Kontakten kann unter Einhaltung folgenden Bedingungen besonders effektiv durchgeführt werden:

- Der Plasmaprozess ist im wesentlichen nichtthermischer Natur (Nichtgleichgewichtsplasmen) und bevorzugt radikalbildend.
- Die jeweiligen selektiven Reduktionsmittel (Ammoniak bzw. Harnstoff, Kohlenwasserstoffe/Wasserstoff) werden dem Plasma gasförmig zugeführt.
- Die Plasmaerzeugung erfolgt unmittelbar vor dem Einlauf in den Katalysator (Vermeidung übermäßiger Radikalrekombination).
- Der Katalysator besteht aus mit aktivem Material beschichteten Wabenstrukturen, wobei der Katalysatorträger sowohl keramischer als auch metallischer Natur sein kann.

Das Plasma/Katalysatorensystem kann in einer vorteilhaften Ausbildung bezüglich unterschiedlicher Betriebs-(Last-)Zustände regelbar sein, sowohl hinsichtlich der momentan erforderlichen Menge an Reduktionsmittel als auch der daran gekoppelten momentan erforderlichen Plasmaleistung. Eine einfache Erfassung der volumetrischen Stickoxidkonzentration, z. B. über Sensoren, ist dazu nicht ausreichend. Zusätzlich zu erfassen ist der momentane Gas-Massenfluß. Bei Dieselmotoren ist dazu eine gleichzeitige Erfassung der momentanen Drehzahl sowie der momentan eingespritzten Kraftstoffmenge erforderlich, beispielsweise über eine elektronische Kennfeldsteuerung. Dabei wird der momentane Betriebspunkt der Maschine erfaßt und die optimale Betriebsbedingungen danach annähernd eingestellt.

Bei den stillen Entladungen (AC/DC-Corona Dielectric Barrier) wird die Leistungsregelung über die Stromstärke der Entladung vorgenommen:

Bei mikrowellengekoppelten Plasmen kann die Leistungsregelung direkt über die HF-Abstrahlung durch entsprechende Regelung des Kathoden-Emitter-Stroms eines MW-Magnetrons oder durch Verstimmung des Schwingkreises durch elektromechanische Stub Tuner in einem Hohlleiter (kapazitive Maßnahme) erfolgen.

Als Reduktionsmittel werden vorteilhaft Stickstoff oder Stickstoffverbindung wie z. B. Ammoniak, Hydrazin oder Cyanursäure verwendet. Es können aber auch aliphatische oder olefinische Kohlenwasserstoffe oder Wasserstoff verwendet werden.

Bevorzugte Katalysatormaterialien sind:

- mit Elementen der Platingruppe, der Kupfergruppe oder der Eisengruppe dotierte Zeolithe
- mit Elementen der Platingruppe dotierte Oxide des Aluminiums, Titans oder der Lanthaniden bzw. Mischungen daraus
- Mischoxide des Wolframs, Chroms oder Vana-

diums.

Die Erfindung ist anhand von Figuren näher erläutert. Es zeigen

Fig. 1 eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens,

Fig. 2 eine Vorrichtung zur Erzeugung eines Hochdruckplasmas nach der Methode AC/DC-Corona,

Fig. 3 eine Vorrichtung zur Erzeugung eines Hochdruckplasmas nach der Methode AC-Dielectric Barrier,

Fig. 4 eine Vorrichtung zur Erzeugung eines Hochdruckplasmas durch Mikrowellen.

Fig. 1 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Die den Motor verlassenden Abgase werden über die Abgasleitung zu dem Katalysatorblock geführt, der die selektiven Reduktionskontakte enthält. In diese Abgasleitung wird das Reduktionsmittel in gasförmigem Zustand über eine Düse eingeleitet. Unmittelbar von dem Einlauf in den Katalysatorblock, innerhalb der Abgasleitung, ist die Plasmazone angeordnet, in der das Reduktionsmittel in den Plasmazustand überführt wird.

Von der Vorrichtung zur Erzeugung des Plasmas ist in dieser schematischen Zeichnung nur der Leistungsteil eingezeichnet. Sowohl die Steuerung der Plasmaleitung als auch der Massendurchfluß des Reduktionsmittels wird über das motorische Kennfeld gesteuert.

Fig. 2 zeigt eine Vorrichtung zur Erzeugung eines Hochdruckplasmas nach der AC/DC-Corona-Methode. Innerhalb der Abgasleitung, deren Wandung 20 als Elektrode dient, ist eine Zentralelektrode 22 angeordnet. Der Leistungsteil (Spannungsversorgung) ist mit elektrisch leitfähigen Wandung 20 der Abgasleitung und mit der Zentralelektrode 22 verbunden. An der Zentralelektrode 22 sind Sprühspitzen 24 zur Erhöhung der elektrischen Feldstärke an der Elektrodenoberfläche angeordnet, um die Herauslösung der Elektronen aus der Zentralelektrode 22 zu erleichtern.

Das Plasma bildet sich im Ringspalt zwischen Zentralektrode 22 und der Wand 20 der Abgasleitung.

Für AC-Corona-Betrieb und DC-Corona-Betrieb werden im folgenden beispielhafte Verfahrensparameter angegeben:

#### DC-Coronabetrieb:

Gleichspannungsversorgung  
negative Polung der Zentralelektrode

positive Polung der Wandung

Spannung: 6 kV bis 10 kV

Strom: einige milli-Ampere

#### AC-Coronabetrieb:

hochfrequente Wechselspannung

Frequenz: 10 bis 100 kHz

Anstiegsflanke: einige nano-Sekunden.

Fig. 3 zeigt eine Vorrichtung zur Erzeugung eines Hochdruckplasmas nach der AC Dielectric Barrier-Methode. Der Leistungsteil liefert hierbei eine hochfrequente Wechselspannung ähnlich der AC-Corona-Methode. Die die Zentralelektrode 32 umgebende Wandung 30 des Abgasrohres ist hier jedoch aus einem dielektrischen Material, z. B. Glas, Quarz, Keramik. Die Außenoberfläche der Wandung ist umgeben von einem metallischen Leiter 34, z. B. in der Art eines Netzes oder als zusätzliche Beschichtung (nicht abgebildet), welcher die Gegenelektrode zur Zentralelektrode 32 bildet. Durch die dielektrischen Wandung 30 zwischen den beiden Elektroden 32, 34 ist ein Plasmadurchbruch ausgeschlossen, was den Vorteil hat, daß auch höhere Spannungen angelegt werden können. Ansonsten erfolgt die

Plasmaerzeugung analog zur der AC-Corona-Methode. Ebenso sind an der Zentralelektrode 32 Sprühspitzen 36 vorhanden.

Fig. 4 zeigt eine Vorrichtung zur Erzeugung eines Hochdruckplasmas durch Mikrowellen. Wesentliches Element der Vorrichtung ist ein Zylinderresonator 10, innerhalb dessen auch das Plasma erzeugt wird. An den beiden Stirnflächen des Zylinderresonators 10 ist jeweils eine zentrale Kreislochblende 6, 8 angeordnet. Durch diese sich gegenüberliegende Öffnungen 6, 8 verläuft das Abgasrohr 14, in dem die Motorabgase und das Reduktionsmittel geführt werden. Es besteht aus einem dielektrischen Material.

Parallel zur Stirnfläche des Zylinderresonators 10 verläuft ein Hohlleiter 12, in den die von einem Magnetron erzeugten Mikrowellen eingekoppelt sind.

Durch diese Mikrowellenstrahlung wird der Zylinderresonator 10 angeregt, wobei die Koppelung hier über die beiden Kreislochblenden 6, 8 an den Stirnseiten des Zylinderresonators 10 geschieht. Diese Kreislochblenden 6, 8 dienen hier also sowohl als Koppellöcher für die Anregung des Zylinderresonators 10 wie auch zur Abgasführung und Reduktionsmittelführung. Das Plasma selbst entsteht innerhalb des Abgasrohres 14 im Bereich des Zylinderresonators 10. Nachdem die Plasmazündung aufgrund der vom Hohlraumresonator 10 aufgenommenen Mikrowellenenergie erfolgt ist, nimmt der Hohlraumresonator 10 keine weitere Energie aus dem Hohlleiter 12 auf. Die Mikrowellenstrahlung in dem Hohlleiter 12 wird nun direkt in das Plasmagas eingekoppelt.

Die Plasmazone innerhalb des Reaktionsrohrs 14 befindet sich dann nicht mehr im Bereich des Zylinderresonators 10, sondern im Bereich des Hohlleiters 12.

Zum Feinabgleich können elektromechanische Stub Tuner (Abstimmstifte) in definierten Abständen im Hohlleiter angeordnet werden (nicht dargestellt).

Vorteilhafte Parameter bei der Versuchsdurchführung sind:

40 Schwingungsmodus Zylinderresonators:  $E_{010}$

Schwingungsmodus Hohlleiter:  $H_{10}$

Hohlleiter: Rechteckhohlleiter R-26

Frequenz: 2,45 GHz

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Stickoxidminderung in Abgasen von Verbrennungsmaschinen mit Sauerstoffüberschuß, wobei die Abgase unter Zuführung eines selektiv wirkenden gasförmigen Reduktionsmittels mit einem Katalysator in Kontakt gebracht werden, dadurch gekennzeichnet, daß das Reduktionsmittel vor Eintritt in den Kontakt am Katalysator in den Hochdruckplasmazustand unter überwiegender Radikalbildung übergeführt wird, so daß eine Beschleunigung der Kontaktreaktion erzielt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Hochdruckplasma durch stille Hochdruckentladungen des Typs AC/DC-Corona oder AC Dielectric Barrier erzeugt wird.

3. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Hochdruckplasma durch hochfrequente elektromagnetische Felder erzeugt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die hochfrequenten elektromagnetischen Felder Mikrowellen in einem Frequenzbe-

reich zwischen 0,95 GHz und 24 GHz, bevorzugt 2,45 GHz sind.

5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Plasma mit einem Hohlraumresonator (10) erzeugt wird, wobei der Hohlraumresonator (10) über Loch- oder Schlitzkopplung mit Mikrowellen aus einem Hohlleiter (12) angeregt wird.

6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Reduktionsmittel Stickstoff oder eine Stickstoffverbindung wie z. B. Ammoniak, Hydrazin oder Cyanursäure ist.

7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Reduktionsmittel ein aliphatischer oder olefinischer Kohlenwasserstoff oder Wasserstoff ist.

8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator auf einer keramischen oder metallischen Wabenstruktur angeordnet wird.

9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator aus mit Elementen der Platingruppe, der Kupfergruppe oder der Eisengruppe dotierten Zeolithen besteht.

10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator aus mit Elementen der Platingruppe dotierten Oxiden des Aluminiums, Titans oder der Lanthaniden bzw. Mischungen daraus besteht.

11. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator aus Mischoxiden des Wolframs, Chroms oder Vanadiums besteht.

12. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Prozeßablauf kennfeldgesteuert erfolgt.

13. Vorrichtung zur Stickoxidminderung in Abgasen von Verbrennungsmaschinen mit Sauerstoffüberschuß, enthaltend einen Katalysator, mit dem die Abgase unter Zuführung eines selektiv wirkenden gasförmigen Reduktionsmittels in Kontakt gebracht werden, dadurch gekennzeichnet, daß eine Vorrichtung vorhanden ist, mit der das Reduktionsmittel vor dem Eintritt in den Kontakt am Katalysator in den Hochdruckplasmazustand unter überwiegender Radikalbildung übergeführt wird, so daß eine Beschleunigung der Kontaktreaktion erzielt wird.

14. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung zur Erzeugung des Hochdruckplasmas eine Vorrichtung zur Erzeugung stiller Hochdruckentladungen des Typs AC/DC-Corona oder AC Dielectric Barrier ist.

15. Vorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung zur Erzeugung des Hochdruckplasmas folgende Elemente umfaßt:

- eine Mikrowellenquelle
- einen Mikrowellenhohlleiter (12), in die die von der Mikrowellenquelle erzeugten Mikrowellen eingekoppelt werden
- einen Hohlraumresonator (10), der über Loch- oder Schlitzkopplung von der im Mikrowellenhohlleiter (12) geführten Mikrowellenstrahlung angeregt wird.

16. Vorrichtung nach Anspruch 15, dadurch ge-

kennzeichnet, daß der Hohlraumresonator ein Zylinderresonator (10) ist, wobei an den Stirnflächen jeweils Durchbrechungen (6, 8) angeordnet sind, welche als Koppellöcher für die Resonatoranregung dienen und durch welche das Reduktionsmittel und die Abgase geführt werden.

17. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator auf einer keramischen oder metallischen Wabenstruktur angeordnet ist.

18. Vorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator aus mit Elementen der Platingruppe, der Kupfergruppe oder der Eisengruppe dotierten Zeolithen besteht.

19. Vorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator aus mit Elementen der Platingruppe dotierten Oxiden des Aluminiums, Titan oder der Lanthaniden bzw. Mischungen daraus besteht.

20. Vorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator aus Mischoxiden des Wolframs, Chroms oder Vanadiums besteht.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

**- Leerseite -**

Fig. 1

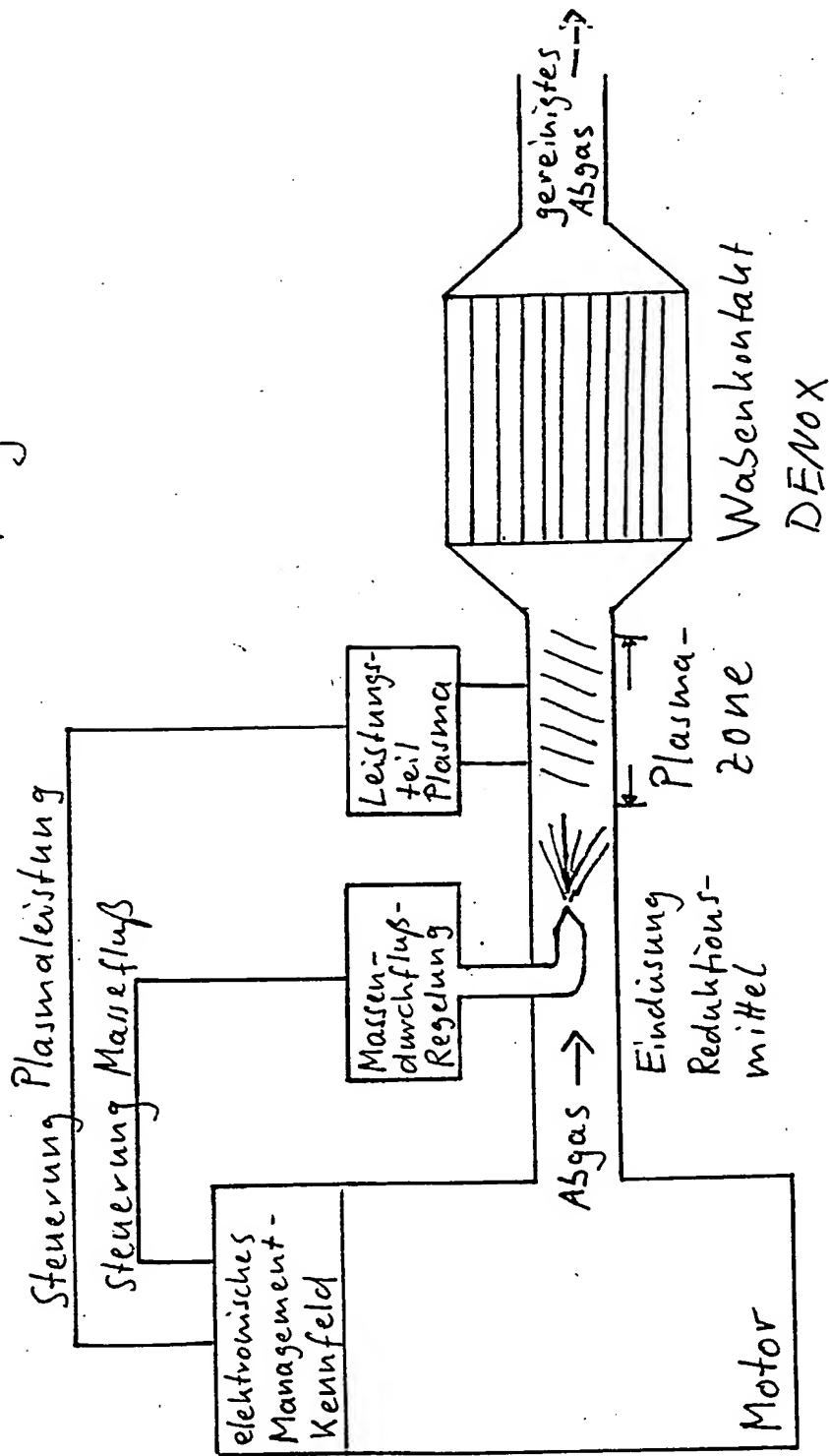


Fig. 2

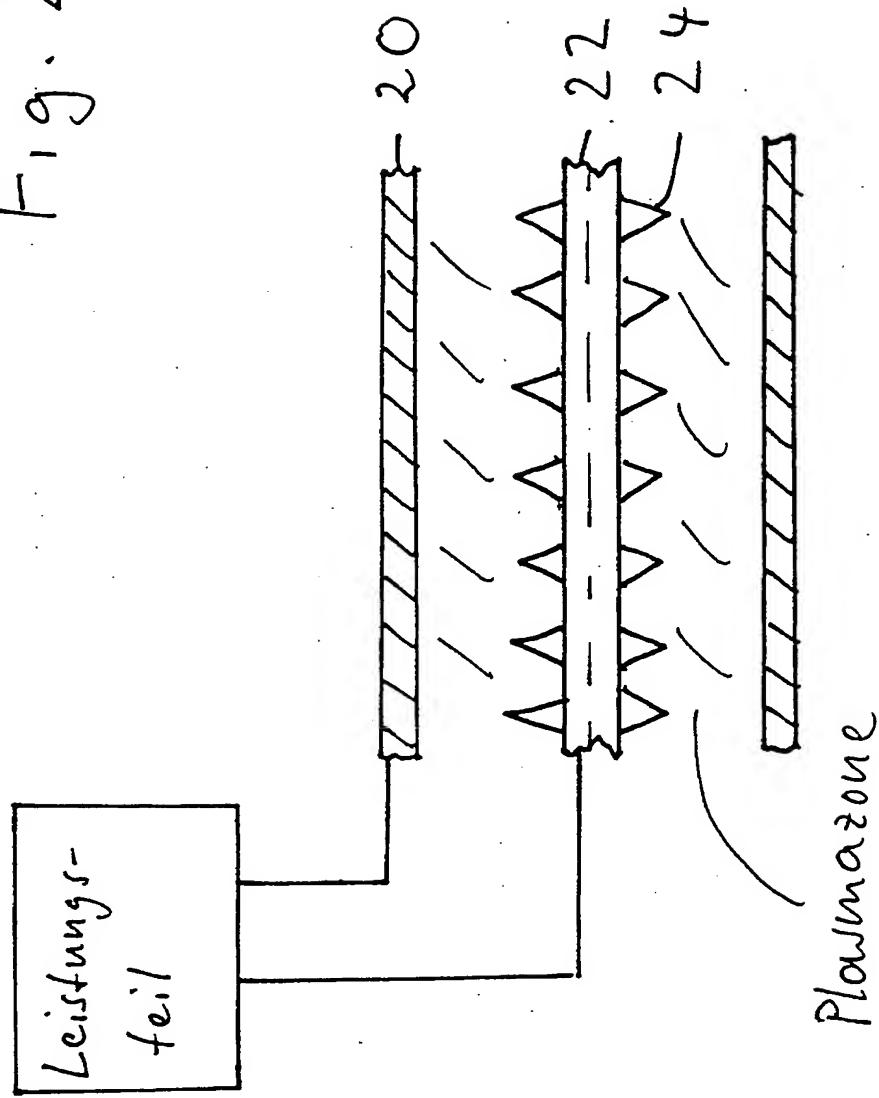


Fig. 3

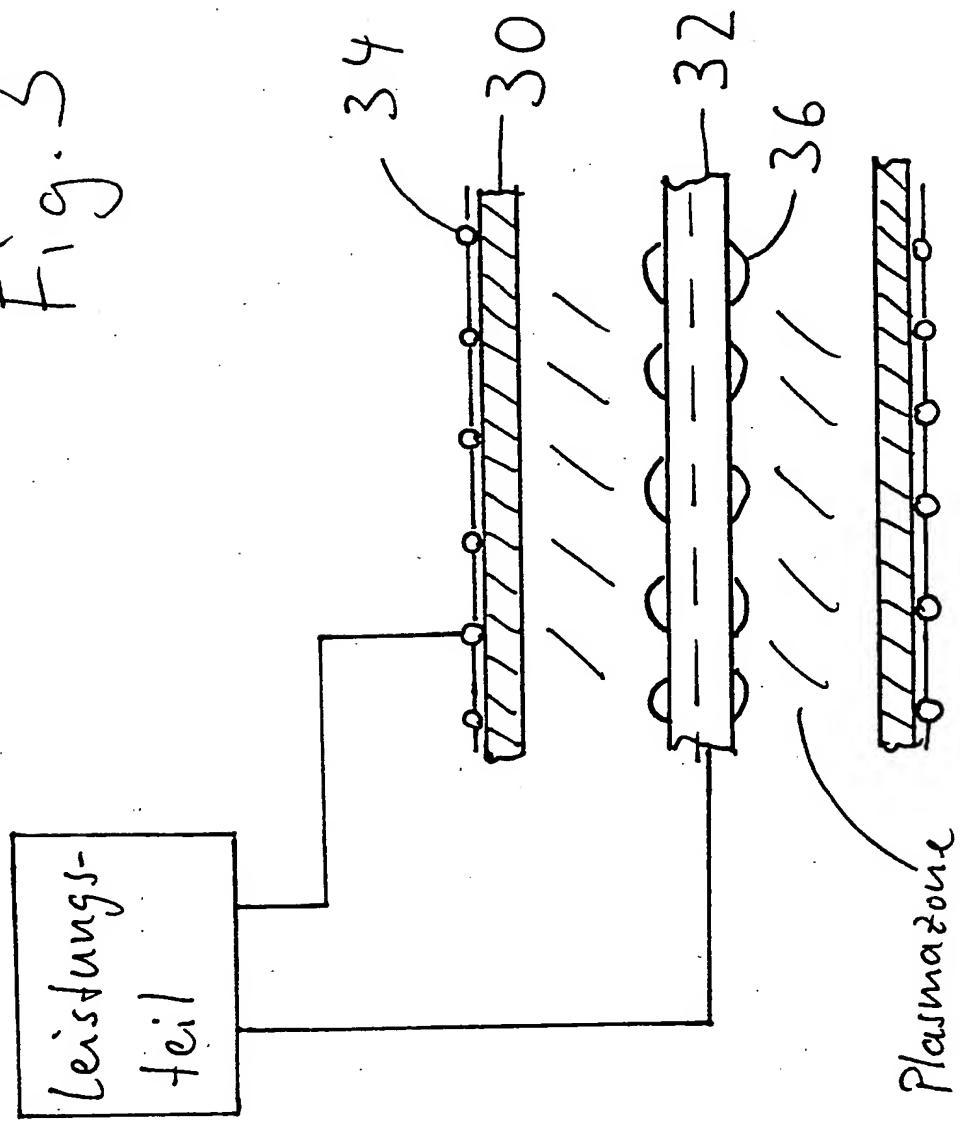


Fig. 4

